

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157594

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

G09D183/16

(21)Application number : 07-345240

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 07.12.1995

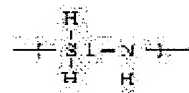
(72)Inventor : SHIMIZU YASUO  
TAMURA FUMITAKA

## (54) POLYSILAZANE COATING FLUID

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polysilazane coating liquid which is less harmful to the human body, has good handleability and can form a uniform silica coating film on a substrate by coating the substrate with the liquid and oxidizing the polysilazane by dissolving a specified polysilazane in, e.g. an aromatic solvent.

SOLUTION: This coating liquid is prepared by dissolving a polysilazane having a skeleton mainly consisting of structural units represented by the formula and having a number-average molecular weight of about 100-50,000 and an Si/N atomic ratio of 0.7-3.0 on the average or a modified product thereof in at least either an aromatic compound such as benzene, xylene, ethylbenzene, diethylbenzene, trimethylbenzene or triethylbenzene or a compound such as cyclohexane, cyclohexene, decahydronaphthalene or dipentene.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157594

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/16	PMM		C 0 9 D 183/16	PMM

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-345240

(22) 出願日 平成7年(1995)12月7日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 清水 泰雄

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 田村 文孝

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 河備 健二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ポリシラザン塗布液

(57) 【要約】

【課題】 人体への悪影響が少なく且つ取り扱い性が良好で、その上このポリシラザン溶液を基材に塗布し、酸化することによって均質なシリカ被膜を形成することが可能なポリシラザン塗布液を提供する。

【解決手段】 主として一般式 (I) - [Si(H)(H)-N(H)]- で表される構造単位を有するポリシラザン (変性物) に対しては下記 (i)、(ii) から選ばれる少なくとも1種の溶媒を、また主として一般式 (II) - [Si(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>)-N(R<sup>3</sup>)]- で表される構造単位を有するポリシラザン (変性物) に対しては下記 (i)、(iii)、(iv) から選ばれた少なくとも1種の溶媒を選択する。

(i) ベンゼン、トルエン、キシレン、その他の芳香族化合物、(ii) シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカヒドロナフタレン、ジペンテン、(iii) n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン等の飽和炭化水素化合物、(iv) エチルシクロヘキサン、ジペンテン。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として下記一般式 (I)

【化1】



で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100～50,000であり、且つSi/Nの平均原子比の範囲が0.7～3.0であるポリシラザン又はその変性物を、下記 (i) 及び (ii) から選ばれる少なくとも1種の化合物に溶解させてなることを特徴とするポリシラザン塗布液。

(i) ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、(ii) シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカヒドロナフタレン及びジペンテン。

【請求項2】 主として下記一般式 (II)

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、若しくはこれらの基以外でフルオロアルキル基等のケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のうち1つ又は2つは水素原子である。) で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100～50,000であり、且つSi/Nの平均原子比の範囲が0.7～3.0であるポリシラザン又はその変性物を、下記 (i) ～ (iii) から選ばれる少なくとも1種の化合物に溶解させてなることを特徴とするポリシラザン塗布液。

(i) ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、(ii) n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等の飽和炭化水素化合物、(iii) エチルシクロヘキサン及びジペンテン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリシラザン塗布液に関し、詳しくは人体への悪影響が少なく、取り扱い性が良好で、しかもこれを基材に塗布し酸化することによって均質なシリカ被膜を形成することができるポリシラザン塗布液に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、シリカ、窒化珪素、酸窒化珪素の前駆体ポリマーであるポリシラザンは、耐熱性、耐摩耗性、耐蝕性等に優れたセラミックコーティング膜が得られるため、注目されている。このポリシラザンを基材に塗布する場合には、適当な溶媒に溶解する必要があるが、ポリシラザンは一般の有機ポリマーと比較して反応性が高いため、ポリシラザンと反応させずに安定に溶解することが確認されている溶媒は少なく、例えばベンゼン、キシレン、トルエン等があるのみである。しかも、この場合の溶媒としては、人体への悪影響が少なく且つ取り扱い性が良好である上に、ポリシラザン溶液を基材に塗布し、酸化した際に均質なシリカ被膜を形成することが要求されるが、このような溶媒に関する提案は未だなされていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は上記従来技術の実状に鑑みてなされたものであって、人体への悪影響が少なく且つ取り扱い性が良好で、その上このポリシラザン溶液を基材に塗布し、酸化することによって均質なシリカ被膜を形成することができるポリシラザン塗布液を提供することを、その目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、ポリシラザンの種類に応じた適切な溶媒を選ぶことによって、これを基材に塗布し、酸化した際に均質なシリカ被膜を形成し得ることを見出し、本発明に到達した。

【0005】 すなわち、本発明によれば、第一に、主として下記一般式 (I)

【化1】



で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100～50,000であり、且つSi/Nの平均原子比の範囲が0.7～3.0であるポリシラザン又はその変性物を、下記 (i) 及び (ii) から選ばれる少なくとも1種の化合物に溶解させてなることを特徴とするポリシラザン塗布液が提供される。

(i) ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、(ii) シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカヒドロナフタレン及びジペンテン。第二に、主として下記一般式 (II)

【化2】

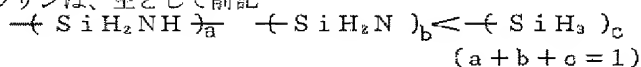


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、若しくはこれらの基以外でフルオロアルキル基等のケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基又はアルコキシ基を表す。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうち1つ又は2つは水素原子である。)で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100~50,000であり、且つSi/Nの平均原子比の範囲が0.7~3.0であるポリシラザン又はその変性物を、下記(i)~(iii)から選ば

れる少なくとも1種の化合物に溶解させてなることを特徴とするポリシラザン塗布液が提供される。  
(i) ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、(ii) n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等の飽和炭化水素化合物、(iii) エチルシクロヘキサン及びジペンテン。

#### 【0006】

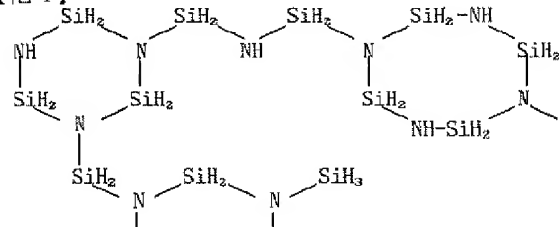
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明で用いるポリシラザンは、主として前記一



の化学式で表すことができる。

【0008】ペルヒドロポリシラザンの構造の一例を示すと下記の如くである。

#### 【化4】



【0009】前記一般式(II)で $R^1$ 及び $R^2$ に水素原子、 $R^3$ にメチル基を有するポリシラザンの製造方法は、D. SeyferthらPolym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)に報告されている。この方法により得られるポリシラザンは、繰返し単位が $\text{---}(\text{SiH}_2\text{NCH}_3)\text{---}$ の鎖状ポリマーと環状ポリマーであり、いずれも架橋構造をもたない。

【0010】前記一般式(II)で $R^1$ 及び $R^2$ に水素原子、 $R^3$ に有機基を有するポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの製造法は、D. SeyferthらPolym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 25, 10 (1984)、特開昭61-89230号公報に報告されている。これら方法

般式(I)又は(II)で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100~50,000であり、且つSi/Nの平均原子比の範囲が0.7~3.0であるポリシラザン又はその変性物である。もちろん、該ポリシラザンは単独のみではなく、他のポリシラザン若しくは他のポリマーとの共重合体やポリシラザンと他の化合物との混合物でも利用できる。用いるポリシラザンには、鎖状、環状、あるいは架橋構造を有するもの、あるいは分子内にこれら複数の構造を同時に有するものがあり、これら単独でもあるいは混合物でも利用できる。

【0007】用いるポリシラザンの代表例としては下記のようなものがあるが、これらに限定されるものではない。前記一般式(I)で表されるものは、ペルヒドロポリシラザンであり、その製造方法は例えば特開昭60-145903号公報、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc., C-13, January 1983.に報告されている。これらの方法で得られるものは、種々の構造を有するポリマーの混合物であるが、基本的には分子内に鎖状部分と環状部分を含み、

#### 【化3】

により得られるポリシラザンには、 $\text{---}(\text{R}^2\text{SiHNH})\text{---}$ を繰返し単位として、主として重合度が3~5の環状構造を有するものや $(\text{R}^3\text{SiHNH})_x[(\text{R}^2\text{SiH})_{1.5}\text{N}]_{1-x}$  (0.4<x<1)の化学式で示される分子内に鎖状構造と環状構造を同時に有するものがある。

【0011】前記一般式(II)で $R^1$ に水素原子、 $R^2$ 、 $R^3$ に有機基を有するポリシラザン、また $R^1$ 及び $R^2$ に有機基、 $R^3$ に水素原子を有するものは $\text{---}(\text{R}^1\text{R}^2\text{SiNR}^3)\text{---}$ を繰返し単位として、主に重合度が3~5の環状構造を有している。

【0012】次に、用いるポリシラザンの内、前記一般式(I)及び(II)以外のものの代表例を挙げる。以下のポリシラザンは前記一般式(II)の構造単位を有するものと同様に扱うことができる。ポリオルガノ(ヒドロ)シラザンの中には、D. SeyferthらCommunication of Am. Cer. Soc., C-132, July 1984.が報告されている様な分子内に架橋構造を有するものもある。一例を示すと下記の如くである。

#### 【化5】

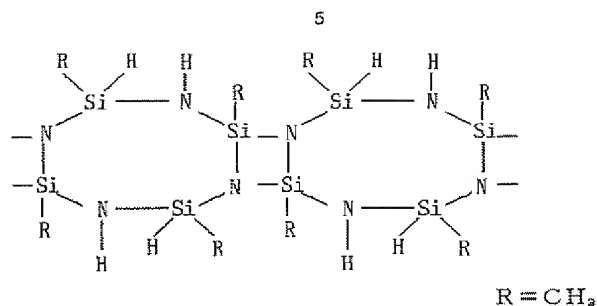
10

20

30

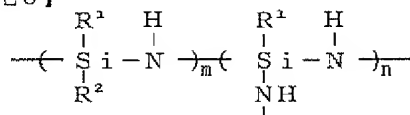
40

50



【0013】また、特開昭49-69717号公報に報告されている様な $\text{R}^1\text{SiX}_3$  (X:ハロゲン) のアンモニア分解によって得られる架橋構造を有するポリシラザン $\text{R}^1\text{Si}(\text{NH})_x$ 、あるいは $\text{R}^1\text{SiX}_3$ 及び $\text{R}^2\text{SiX}_2$ の共アンモニア分解によって得られる下記の構造を有するポリシラザンも出発材料として用いることができる。

【化6】

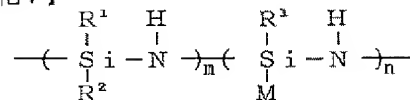


(m, n: 正の整数)

【0014】用いるポリシラザンは、上記の如く前記一般式 (I) 又は (II) で表される単位からなる主骨格を有するが、前記一般式 (I) 又は (II) で表される単位は、上記にも明らかな如く環状化することがあり、その場合にはその環状部分が末端基となり、このような環状化がされない場合には、主骨格の末端は $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ と同様の基又は水素原子であることができる。

【0015】また、ポリシラザン変性物として、例えば下記の構造 (式中、側鎖の金属原子であるMは架橋をなしていてもよい) のように金属原子を含むポリメタロシラザンも出発材料として用いることができる。

【化7】



(m, n: 正の整数)  
(Mは金属原子)

【0016】その他、特開昭62-195024号公報に報告されているような繰り返し単位が $[(\text{SiH}_2)_n(\text{NH})_m]$ 及び $[(\text{SiH}_2)_r\text{O}]$  (これら式中、n, m, rはそれぞれ1、2又は3である) で表されるポリシロキサザン、特開平2-84437号公報に報告されているようなポリシラザンにボロン化合物を反応させて製造する耐熱性に優れたポリボロシラザン、特開昭63-81122号、同63-191832号、特開平2-77427号各公報に報告されているようなポリシラザンとメタルアルコキシドとを反応させて製造するポリメタロシラザン、特開平1-138108号、同1-

6

138107号、同1-203429号、同1-203430号、同4-63833号、同3-320167号各公報に報告されているような分子量を増加させたり

(上記公報の前4者)、耐加水分解性を向上させた(後2者)、無機シラザン高重合体や改質ポリシラザン、特開平2-175726号、同5-86200号、同5-331293号、同3-31326号各公報に報告されているようなポリシラザンに有機成分を導入した厚膜化に有利な共重合シラザン、特開平5-238827号公報、特願平4-272020号、同5-93275号、同5-214268号、同5-30750号、同5-338524号に報告されているようなポリシラザンにセラミックス化を促進するための触媒的化合物を付加又は添加したプラスチックやアルミニウムなどの金属への施工が可能で、より低温でセラミックス化する低温セラミックス化ポリシラザンなども同様に使用できる。

【0017】本発明では、更に、以下のような低温セラミックス化ポリシラザンを使用することできる。例えば、本願出願人による特願平4-39595号明細書に記載されているケイ素アルコキシド付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式

(I) 又は (II) で表されるポリシラザンと、下記一般式 (III) :



(式中、 $\text{R}^4$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素原子数1~20個を有するアルキル基又はアリール基を表し、少なくとも1個の $\text{R}^4$ は上記アルキル基又はアリール基である) で表されるケイ素アルコキシドを加熱反応させて得られる、アルコキシド由来ケイ素/ポリシラザン由来ケイ素原子比が0.001~3の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万のケイ素アルコキシド付加ポリシラザンである。

【0018】低温セラミックス化ポリシラザンの別の例として、本出願人による特開平6-122852号公報に記載されているグリシドール付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式 (I) 又は (II) で表されるポリシラザンとグリシドールを反応させて得られる、グリシドール/ポリシラザン重量比が0.001~2の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万のグリシドール付加ポリシラザンである。

【0019】低温セラミックス化ポリシラザンの更に別の例として、本願出願人による特願平5-35604号明細書に記載されているアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式 (I) 又は (II) で表されるポリシラザンと、金属としてニッケル、白金、パラジウム又はアルミニウムを含むアセチルアセトナト錯体を反応させて得られる、アセチルアセトナト錯体/ポリシラザン重量比が0.000001~2の範囲内且つ数平均分子量が約200~50万のアセチルアセトナト錯体付加ポリシラザン

ンである。前記の金属を含むアセチルアセトナト錯体は、アセチルアセトン（2，4-ペンタジオン）から酸解離により生じた陰イオン $\text{acac}^-$ が金属原子に配位した錯体であり、一般に式 $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_n\text{M}$ 〔式中、Mはn個の金属を表す〕で表される。

【0020】低温セラミックス化ポリシラザンのまた別の例として、本願出願人による特願平5-93275号明細書に記載されている金属カルボン酸塩付加ポリシラザンが挙げられる。この変性ポリシラザンは、前記一般式（I）又は（II）で表されるポリシラザンと、ニッケル、チタン、白金、ロジウム、コバルト、鉄、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、イリジウム、アルミニウムの群から選択される少なくとも1種の金属を含む金属カルボン酸塩を反応させて得られる、金属カルボン酸塩／ポリシラザン重量比が0.000001～2の範囲内且つ数平均分子量が約200～50万の金属カルボン酸塩付加ポリシラザンである。上記金属カルボン酸塩は、式 $(\text{RCOO})_n\text{M}$ 〔式中、Rは炭素原子数1～22個の脂肪族基又は脂環式基であり、Mは上記金属群から選択される少なくとも1種の金属を表し、そしてnは金属Mの原子価である〕で表される化合物である。上記金属カルボン酸塩は無水物であっても水和物であってもよい。また、金属カルボン酸塩／ポリシラザン重量比は好ましくは0.001～1、より好ましくは0.01～0.5である。金属カルボン酸塩付加ポリシラザンの調製については、上記特願平5-93275号明細書を参照されたい。

【0021】更に、本発明においては、前記一般式

（I）又は（II）で表される構成単位からなる主骨格を有するポリシラザン又はその変性物に、アミン類又は／及び酸類を添加した組成物を出発原料として用いることもできる。このアミン類／酸類添加ポリシラザンは低温且つ高速でシカ系セラミックスに転化し得るという利点を有する。添加されるアミン類としては、一般式 $\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{N}$ （式中 $\text{R}^6\sim\text{R}^8$ はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アルコキシ基又は水素原子を表す。）で表される第一、第二、第三アミン類の他に、ピリジン類やDBU、DBN等があり、また添加される酸類には、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸等の有機酸や塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸がある。なお、これらのアミン類又は／及び酸類は、後記するエステル系溶媒に原料ポリシラザンを溶解後、添加してもよい。

【0022】このようなポリシラザンあるいはポリシラザン変成物は、その形態は任意である。従って、繊維、バルク、粉末などのいずれでもよい。

【0023】本発明においては、ポリシラザンを溶解する溶媒として、主として前記一般式（I）で表される構成単位からなる骨格を有するポリシラザン又はその変性物に対しては、下記（i）及び（ii）から選ばれる少な

くとも1種の化合物が用いられる。

（i）ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、（ii）シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカヒドロナフタレン及びジペンテン。また、主として前記一般式（II）で表される構造単位からなる骨格を有するポリシラザン又はその変性物に対しては、下記（i）～（iii）から選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

（i）ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、（ii）n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等の飽和炭化水素化合物、（iii）エチルシクロヘキサン及びジペンテン。

【0024】ポリシラザンを上記溶媒に溶解する方法は、任意の方法を採用することができるが、一般には次の方法が採用される。

（1）ポリシラザンに上記溶媒を添加し、単純に攪拌する。

（2）ポリシラザン溶液をロータリーエバポレーター等の蒸留機器を用いて沸点の高い上記溶媒に徐々に置換する。

なお、ポリシラザンは水分と容易に反応するため、上記溶媒は使用前にモレキュラシーブ等の添加により水分を除去しておく必要がある。上記溶媒の水分含有量は、100ppm以下とすることが好ましい。また、ポリシラザンを上記溶剤に溶解する際の温度は、特に限定されるものではないが、一般的には上記溶剤の凝固点以上沸点以下が採用される。なお、溶解を実施する雰囲気も、特に限定されるものではないが、ポリシラザンは水分と反応しやすいため乾燥空気、乾燥窒素雰囲気が好ましい。

【0025】ポリシラザン又はその変性物を上記溶媒に溶解させた得られた溶液は、そのまま塗布液として使用できる。本発明のポリシラザン塗布液において、必要に応じて適当な充填剤及び／又は増量剤を加えることができる。充填剤の添加量はポリシラザン1重量部に対し、0.05～10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2～3重量部の範囲である。塗布液には、更に必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤、等を加えてもよい。ポリシラザン溶解後の濃度は特に限定されるものではないが、通常0.01～80重量%、好ましくは0.1～50重量%である。

【0026】本発明の塗布液を塗布する基材は、特に限定されず、金属、ガラス、シリコン板、プラスチック、木材等のいずれでもよい。塗布手段としては、通常の塗

布方法、例えばスピンコート、ディップコート、流し塗り、ロールコート等が用いられる。また、塗布前に基材をやすりかけ、脱脂、各種ブラスト等で表面処理しておく、ポリシラザン(変性物)の付着性能が向上する。

【0027】本発明の塗布液を基材に塗布した後、乾燥、焼成することによって、容易に均質な表面を有するシリカ被膜を得ることができる。なお、シリカ被膜形成に際し、150℃以下で熱処理した後、水蒸気にさらす又は/及び触媒を含有した蒸留水中に浸すことによる低温形成法(特願平6-313425号)や、アミン類又は/及び酸類を含む水溶液中に浸漬又は該水溶液から発生する蒸気と接触させることによる、あるいは塗布液としてアミン類又は/及び酸類を添加したものをを用い、塗布後に水蒸気と接触させることによる低温形成法(特願平7-200584号)を利用することもできる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲がこれらにより限定されるものではない。

【0029】参考例1 [ペルヒドロポリシラザンの合成]

内容積1リットルの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ピリジンを490ml入れ、これを氷冷した。次に、ジクロロシラン51.9gを加えると、白色固体状のアダクト( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア51.0gを吹き込んだ後、乾燥窒素を液層に吹き込んで未反応のアンモニアを除去した。

【0030】反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ピリジンを用いて洗浄した後、更に乾燥窒素雰囲気下で濾過して濾液850mlを得た。濾液5mlから溶媒を減圧除去すると、樹脂状固体ペルヒドロポリシラザン0.102gが得られた。数平均分子量をベンゼンの凝固点降下法で測定したところ、600g/molであった。

【0031】参考例2 [メチル基含有ペルヒドロポリシラザンの合成]

参考例1で合成したペルヒドロポリシラザン10.0gとヘキサメチルジシラザン2.00gをピリジン190gに溶解させ、容量500mlのSUS製オートクレープに導入し、雰囲気乾燥窒素で十分に置換した。これを、攪拌しながらオイルバスで80℃に加熱し、3時間保持した。溶媒を減圧除去すると、樹脂状固体ヘキサメチルジシラザンが付加したペルヒドロポリシラザン11.0gが得られた。数平均分子量をベンゼンの凝固点降下法で測定したところ、650g/molであった。

【0032】参考例3 [ポリメチル(ヒドロ)シラザン

の合成]

内容積500mlの四つ口フラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装着した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコにメチルジクロロシラン( $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、24.3g、0.221mol)と乾燥ジクロロメタン300mlを入れた。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら乾燥アンモニア20.5g(1.20mol)を窒素ガスと共に吹き込んでアンモニア分解を行った。

【0033】反応終了後、反応混合物を遠心分離した後、濾過した。濾液から溶媒を減圧除去し、ポリメチル(ヒドロ)シラザンを無色の液体として8.79g得た。生成物の数平均分子量をベンゼンの凝固点降下法で測定したところ、900g/molであった。

【0034】比較例1

参考例1で合成したペルヒドロポリシラザンをメチルシクロヘキサンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、600g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、放射状の縞が多く見られ、不均一であった。

【0035】比較例2

参考例3で合成したペルヒドロポリシラザンをデカヒドロナフタレンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、900g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、放射状の縞が多く見られ、不均一であった。

【0036】実施例1

参考例1で合成したペルヒドロポリシラザンをベンゼンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、600g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

【0037】実施例2

参考例1で合成したペルヒドロポリシラザンをジエチルベンゼンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、600g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0038】実施例3

参考例1で合成したペルヒドロポリシラザンをデカヒドロナフタレンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、600g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0039】実施例4

参考例1で合成したペルヒドロポリシラザンをジペンテンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、800g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0040】実施例5

参考例1で合成したペルヒドロポリシラザンをデカヒドロナフタレンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。この溶液100gをガラス製四つ口フラスコに入れ、乾燥窒素で置換した。次に、プロピオン酸パラジウム0.2gを40gのデカヒドロナフタレンに溶解した。これをペルヒドロポリシラザンデカヒドロナフタレン溶液中に攪拌しながら室温で10分間かけて徐々に添加した。得られた溶液を室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、700g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0041】実施例6

参考例2で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをm-キシレンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、650g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0042】実施例7

参考例2で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをトルエンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、650g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0043】実施例8

参考例2で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをn-ヘキサンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、650g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 10 【0044】実施例9

参考例2で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをi-オクタンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、650g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0045】実施例10

20 参考例2で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをn-ノナンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。この溶液100gをガラス製四つ口フラスコに入れ、乾燥窒素で置換した。次に、プロピオン酸パラジウム0.2gを40gのn-ノナンに溶解した。これをペルヒドロポリシラザンn-ノナン溶液中に攪拌しながら室温で10分間かけて徐々に添加した。得られた溶液を室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、720g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0046】実施例11

40 参考例3で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをm-キシレンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、900g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0047】実施例12

50 参考例3で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンを1, 3, 5-トリメチルベンゼンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、900g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピンコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。



## 【0048】実施例13

参考例3で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをn-ペンタンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、900g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0049】実施例14

参考例3で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをn-デカンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。これを室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、900g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0050】実施例15

参考例3で合成したメチル基含有ペルヒドロポリシラザンをn-ノナンに溶解し、20重量%の濃度に調整した。この溶液100gをガラス製四つ口フラスコに入れ、乾燥窒素で置換した。次に、プロピオン酸パラジウム0.2gを40gのn-ノナンに溶解した。これをペルヒドロポリシラザンn-ノナン溶液中に攪拌しながら室温で10分間かけて徐々に添加した。得られた溶液を室温で1ヵ月保存した後、数平均分子量を測定したところ、980g/molであった。これをシリコン板に3000rpm×20秒の条件でスピコートした。これを大気雰囲気、450℃で1時間焼成した。得られた被膜表面の顕微鏡観察(120倍)を行ったところ、均質であった。

## 【0051】

【発明の効果】請求項1のポリシラザン塗布液は、主として前記一般式(I)で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100~50,000であり、且つSi/Nの平均原子比の範囲が0.7~3.0であるポリシラザン又はその変性物を、下記(i)及び(ii)から選ばれる少なくとも1種の化合物、(i)ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、(ii)シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカヒドロナフタレン及びジベンテン、に溶解させてなるものとしたことから、人体への悪影響が少なく且つ取り扱い性が良好で、その上このポリシラザン溶液を基材に塗布し、酸化することによって、均質なシリカ被膜を形成することが可能となる。

【0052】請求項2のポリシラザン塗布液は、主として前記一般式(II)で表される構造単位からなる骨格を有する数平均分子量が約100~50,000であり、且つSi/Nの平均原子比の範囲が0.7~3.0であるポリシラザン又はその変性物を、下記(i)~(iii)から選ばれる少なくとも1種の化合物、(i)ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族化合物、(ii)n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、n-オクタン、i-オクタン、n-ノナン、i-ノナン、n-デカン、i-デカン等の飽和炭化水素化合物、(iii)エチルシクロヘキサン及びジベンテン、に溶解させてなるものとしたことから、人体への悪影響が少なく且つ取り扱い性が良好で、その上このポリシラザン溶液を基材に塗布し、酸化することによって、均質なシリカ被膜を形成することが可能となる。